

Record 2b

Accession No:

1995-011481 [02]

Priority No:

1993JP-0092885 19930420

Title:

Laser markable moulded material with clear characters - is made from thermoplastic resin compsn contg additives which change colour by heating with laser beams, and organic pigment or dye less susceptible to laser beams

Family:

JP06297828 A 19941025 DW1995-02 B41M-005/00 4p * AP: 1993JP-0092885 19930420

Patent Applicant:

POLYPLASTICS KK

Related Acc. No.:

2001-294680

Sec. Acc. No CPI:

C1995-004942

Sec. Acc. No non-CPI:

N1995-009285

Derwent Classes:

A35 G05 P75

Publications count:

1

Covered countries:

1

IPC:

B41M-005/00

Basic Abstract:

JP06297828 A Marking is done by irradiating laser beams on the surface of a material moulded by thermoplastic resin compsn. contg. additives, which discolour or decolour by absorbing the laser beams and being heated, and organic pigment dye which is less susceptible to effect of laser beams. The additive is, e.g., carbon black, which is 0.01-0.5 wt.% of the compsn. Marking is done by using scan Nd:YAG laser. The thermoplastic resin is mainly composed of polyacetal resin or thermoplastic polyester resin.

USE/ADVANTAGE - The markings with desired colours, clear characters or signs can be placed on the surfaces of the moulded materials coated with thermoplastic resin.

In an example, carbon black 0.05 wt.% and dye (Dianix Red AC-E supplied by MITU) 1 wt.% were added to polyacetal resin to obtain black pellet, which was injection-moulded to make a black plate of 7 mm x 5 mm and the thickness 3 mm. Markings were placed on the plate, and so clear marked characters which had the same colour as the dye was obt'd. (Dwg.0/0)

Manual code:

CPI: A05-E01C A05-H02 A08-E04 A08-M09C A11-C04E G02-A03A

Basic update code:

1995-02

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-297828

(43)公開日 平成6年(1994)10月25日

(51)Int.Cl.⁴

B 4 1 M 5/00

識別記号

庁内整理番号

8808-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全4頁)

(21)出願番号

特願平5-92885

(22)出願日

平成5年(1993)4月20日

(71)出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72)発明者 冨田 久

静岡県庵原郡富士川町木島312

(72)発明者 大鉢 義典

静岡県富士宮市淀平町936

(74)代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54)【発明の名称】 レーザーマーキング方法及びレーザーマーキングされた成形品

(57)【要約】

【目的】 レーザー光を利用して熱可塑性樹脂成形品または該樹脂により被覆された成形品の表面に所望の色の鮮明な文字、記号等のマークを付与する。

【構成】 熱可塑性樹脂より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングする方法において、レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物と、レーザー光の影響を受けにくい有機顔料・染料とを併せて含有してなる熱可塑性樹脂組成物より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングする方法において、レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物と、レーザー光の影響を受けにくい有機顔料・染料とを併せて含有してなる熱可塑性樹脂組成物より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングすることを特徴とするレーザーマーキング方法。

【請求項2】 熱可塑性樹脂より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングする方法において、レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物を含有してなる熱可塑性樹脂組成物より成形された成形品に、レーザー光の影響を受けにくい染料により染色を施し、次いで成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングすることを特徴とするレーザーマーキング方法。

【請求項3】 熱可塑性樹脂より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングする方法において、レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物を含有してなる熱可塑性樹脂組成物より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングを行い、次いで該成形品に染料により染色を施すことを特徴とするレーザーマーキング方法。

【請求項4】 レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物がカーボンブラックであり、その配合量が組成物中0.01~0.5重量%である請求項1~3の何れか1項記載のレーザーマーキング方法。

【請求項5】 マーキングがスキャン式のNd:YAGレーザーを用いて行われる請求項1~4の何れか1項記載のレーザーマーキング方法。

【請求項6】 熱可塑性樹脂がポリアセタール樹脂又は熱可塑性ポリエステル樹脂を主体とするものである請求項1~5の何れか1項記載のレーザーマーキング方法。

【請求項7】 請求項1~6のいずれか1項記載のレーザーマーキング方法によりマーキングされた成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、レーザー光を利用して熱可塑性樹脂成形品または該樹脂により被覆された成形品の表面に所望の色の鮮明な文字、記号等のマークを付与するレーザーマーキング方法およびこれによって良好なマーキングが行われた成形品に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 レーザー光を照射して熱可塑性樹脂にマーキングを行う方法として既に多くの方法が提案されており、(1) 照射部分の蝕刻による表面状態の変化(粗面化、凹み)によりマーキングを行う方法、(2) 変色及び脱色可能な充填物を添加することによりマーキングを行う方法が知られてい

る。しかしながら、ほとんどの場合、従来技術で得られるマーキング文字の色は、樹脂の炭化による黒色文字、あるいは添加した顔料・染料による白色文字しか得られず、任意の色のマーキング文字を得ることは不可能であった。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記従来技術に鑑み、レーザーマーキング文字の色の多様化について鋭意検討した結果、有機顔料・染料の多くはレーザー光に対し安定であることに着目し、レーザーマーキング方法へのこれらの有機顔料・染料の応用について更に検討した結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は熱可塑性樹脂より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングする方法において、レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物と、レーザー光の影響を受けにくい有機顔料・染料とを併せて含有してなる熱可塑性樹脂組成物より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングすることを特徴とするレーザーマーキング方法、熱可塑性樹脂より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングする方法において、レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物を含有してなる熱可塑性樹脂組成物より成形された成形品に、レーザー光の影響を受けにくい染料により染色を施し、次いで成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングすることを特徴とするレーザーマーキング方法、及び熱可塑性樹脂より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングする方法において、レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物を含有してなる熱可塑性樹脂組成物より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングを行い、次いで該成形品に染料により染色を施すことを特徴とするレーザーマーキング方法である。

【0004】 以下、本発明のレーザーマーキング方法を詳細に説明する。先ず、本発明において用いられる熱可塑性樹脂としては特に限定されるものではなく、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ(メタ)アクリレート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、液晶性ポリエステル等のポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリイミド樹脂等の公知の熱可塑性樹脂がいずれも使用できる。これらの樹脂は単独あるいは2種以上を混合して使用することも可能である。これらの樹脂のうち、本発明においてはレーザーの加熱により炭化しにくいポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ(メタ)アクリレート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエステル樹脂が好ましく、特にポリアセタール樹脂、ポリエステル

樹脂が好ましく、かかる樹脂を用いた場合には特に鮮明な色のマーキングが可能である。ここで本発明に用いられるポリアセタール樹脂は $(-CH_2O-)$ を主たる構成単位とする高分子化合物で、ポリオキシメチレンホモポリマー、オキシメチレン基以外に他の構成単位を少量含有するコポリマー（ブロックコポリマーを含む）、ターポリマーの何れにてもよく、また分子が線状のみならず、分岐、架橋構造を有するものであっても良い。又、その重合度等に関しても特に制限はない。又、熱可塑性ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリアルキレンテレフタレート樹脂が挙げられる。

【0005】本発明の第1の方法においては、上記の如き樹脂に、レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物と、レーザー光の影響を受けにくい有機顔料・染料とを併せて配合し、かかる樹脂組成物より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングすることを特徴とする。また、第2の方法においては、上記の如き樹脂に、レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物を配合し、かかる樹脂組成物より成形された成形品に、レーザー光の影響を受けにくい染料により染色を施し、次いで成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングすることを特徴とする。また、第3の方法においては、上記の如き樹脂に、レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物を配合し、かかる樹脂組成物より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングを行い、次いで該成形品に染料により染色を施すことにより所望の色のマーキングとすることを特徴とする。

【0006】かかる本発明の方法において、レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物としては、例えばカーボンブラック、酸化鉄、群青、酸化チタン、チタンイエロー等が挙げられる。好ましくはカーボンブラックである。その配合量は0.01~0.5重量%が好ましい。カーボンブラックの配合量が0.01重量%未満では充分なコントラストを持つマーキングを行うことができず、逆に0.5重量%を越えるとレーザー照射による樹脂成形品表面の蝕刻が激しくなりコントラストの良いマーキングが難しくなる。より鮮明なマーキングを行うためには、カーボンブラックの配合量を0.03~0.3重量%とするのが特に好ましい。カーボンブラックは、その製法の違いによりファネスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック等に、また、原料の違いによりアセチレンブラック、オイルブラック、ガスブラック等に分類されるが、本発明においてはこれらのいずれも使用できる。また、ケッチェンブラックの使用も可能である。かかる如く低濃度のカーボンブラックを配合した熱可塑性樹脂組成物からなる成形品もしくは該樹脂組成物によって被覆された成形品の表面にレーザー光を照射することにより、一般的には、レーザー照射部がごく僅

か、例えば5~50 μ m程度、凸状に盛り上がり、コントラストの良いマーキングが得られる。

【0007】また、本発明の第1の方法において、所望の色のマーキング文字を得るために、上記添加物と併せて配合されるレーザー光の影響を受けにくい有機顔料・染料としては、レーザー光の影響を受けにくいものであって、熱可塑性樹脂の着色、染色が可能なるものであれば特に限定されない。ここで、レーザー光の影響を受けにくい有機顔料とは、レーザー光に曝されても変色あるいは脱色等を起こしにくい耐熱性の高いものを意味し、例えばアンストラキノン系、ペリレン系、イソインドリノン系、フタロシアニン系、ポリアゾ系顔料が挙げられる。又、染料としては、分散染料、昇華性染料、カチオン染料、塩基性染料等の中から、レーザー光に曝されても変色あるいは脱色等を起こしにくいものが選択される。特に好ましくは、疎水性繊維を染色するために開発された疎水性染料（分散染料）である。また、本発明の第2の方法においても、成形品の染色後レーザー照射が行われるため、成形品の染色のための染料としては、上記の如くレーザー光による変色あるいは脱色等を起こしにくいものを用いる必要がある。これに対し、本発明の第3の方法においては、レーザー照射後に染色するものであり、染料としての制約は特でない。

【0008】本発明において、成形され或いは被覆されてレーザーマーキングに供される上記の如き樹脂組成物には、レーザー照射によるマーキングを損なわない範囲で、必要に応じて公知の添加剤、無機充填剤等を加えることができる。例えば、酸化防止剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の安定剤、帯電防止剤、染料や顔料等の着色剤、潤滑剤、可塑剤、離型剤、界面活性剤、結晶化促進剤、結晶核剤等を配合することも可能である。

【0009】本発明においては、前記第1~第3の方法の何れも可能であるが、特に第1の方法が好ましく、前述した特定樹脂組成物からなる成形品あるいは該樹脂組成物を印刷、塗布、多重成形等によって被覆した樹脂、セラミック、金属等の成形品に対し、その所望位置にレーザー光線を照射するだけで、容易に鮮明なマーキングが行われる。所望の形状のマーキングを行うためには、例えば、レーザー光を適当な大きさのスポットにして対象物の表面を走査する方法、レーザー光をマスクすることによって所望形状のレーザー光とし、これを対象物の表面に照射する方法等が挙げられる。使用されるレーザーの種類としては特に限定はないが、例えば炭酸ガスレーザー、ルビーレーザー、半導体レーザー、アルゴンレーザー、エキシマレーザー、YAGレーザー等が挙げられる。なかでも波長が1.06 μ mであることを特徴とするNd:YAGレーザーが好ましい。その発振形態は連続発振であってもパルス発振であっても構わないが、特に適したものはQスイッチを用いた連続発振であるスキャン式

のNd:YAG レーザーである。

【0010】

【作用】本発明の作用機縁は、第1の方法を例にとると次のように推測される。即ち、本発明の如く、レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物（例えばカーボンブラック）と、レーザー光の影響を受けにくい有機顔料・染料とを併せて含有してなる熱可塑性樹脂組成物より成形された成形品もしくは該樹脂組成物によって被覆された成形品の表面にレーザー光を照射すると、レーザー光は成形品表面を透過し、樹脂中のカーボンブラックを選択的に加熱する。特に樹脂自身による吸収の少ないNd:YAG レーザーの場合、効率的に加熱される。加熱されたカーボンブラックは、まわりの樹脂を加熱溶解し、局所的に分解させると同時に、カーボンブラック自身も過度の加熱により酸化されガスとなる。そのため、レーザー光を照射した部分には、カーボンブラックの存在しない発泡領域が形成される。有機顔料・染料の色をカーボンブラックにより隠蔽された本成形品の場合、カーボンブラックの存在しない領域が形成されることにより、隠蔽されていた有機顔料・染料の色が現れ、添加した有機顔料・染料の色と同一のレーザーマーキング文字が得られる。特に、レーザー光を吸収したり、加熱により変色や脱色をしない、つまりレーザー光の影響をほとんど受けない有機顔料・染料を使用することで達成されるものであると考えられる。

【0011】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

ポリアセタール樹脂に、カーボンブラック0.05重量%と、下記染料aを1重量%を添加し、押出機で練込み、黒色系のベレットを得た。このベレットを射出成形し、7mm×5mmで厚さ3mmの黒色の平板を成形した。次に、この平板に下記条件にてマーキングを行ったところ、染料と同色（この場合はピンク）の鮮明なマーキング文字を得た。又、染料として下記b、cを用い、カーボンブラックの添加量を0.1重量%にした場合についても同様に行ったところ、染料と同色（bの場合は紺色、cの場合は黄色）の鮮明なマーキング文字を得た。

【0012】実施例2

ポリアセタール樹脂に、カーボンブラック0.05重量%を添加し、押出機で練込み、黒色系のベレットを得た。このベレットを射出成形し、7mm×5mmで厚さ3mmの黒色の平板を成形した。次に、この平板を下記染料aを水に

溶かした濃度2g/リットルの染色水溶液（水温：90℃）に10分間浸漬後、水洗した。染色後この平板に下記条件にてマーキングを行ったところ、染料と同色（この場合はピンク）の鮮明なマーキング文字を得た。又、カーボンブラックの添加量を0.1重量%とし、染料として下記b、cを用いて30分間浸漬処理したものについても同様に行ったところ、染料と同色（bの場合は紺色、cの場合は黄色）の鮮明なマーキング文字を得た。

【0013】実施例3

10 ポリアセタール樹脂に、カーボンブラック0.05重量%を添加し、押出機で練込み、黒色系のベレットを得た。このベレットを射出成形し、7mm×5mmで厚さ3mmの黒色の平板を成形した。次に、この平板に下記条件にてマーキングを行い、白色文字を得た。その後、この平板を下記染料aを水に溶かした濃度2g/リットルの染色水溶液（水温：90℃）に10分間浸漬後、水洗したところ染料と同色（この場合はピンク）の鮮明なマーキング文字を得た。又、カーボンブラックの添加量を0.1重量%とし、染料として下記b、cを用いて30分間浸漬処理したものについても同様に行ったところ、染料と同色（bの場合は紺色、cの場合は黄色）の鮮明なマーキング文字を得た。

【0014】尚、マーキング条件は下記の通りである。

装置： 日本電気（株）製 レーザーマーカ SL475E
レーザーの種類： Nd:YAG レーザー（Qスイッチ搭載）

マーキング方式： 一筆書き方式（スキャン方式）

マーキング部での加工パワー： 1～3W

スキャンスピード： 100～400mm/sec

30 バイトサイズ： 30～50μm

Qスイッチ周波数： 1～3kHz

又、実施例に使用した染料a～cは三菱化成（株）製の分散染料である。

a ; Dianix Red AC-E

b ; Dianix Blue AC-E

c ; Diacelliton Fast Yellow GL

【0015】

【発明の効果】従来、熱可塑性樹脂に対するレーザーマーキング技術は、無人化、自動化、無溶剤化、信頼性等の点で優れた表面装飾方法として知られていたが、得られるマーキング文字の色が黒または白の無彩色であるために利用分野が非常に限られていたが、本発明によれば得られるマーキング文字の色が多様化することで応用分野が広がり、経済的価値が高い。